

ORGANIC EL ELEMENT

Patent Number: JP7192867
Publication date: 1995-07-28
Inventor(s): FUKUOKA KENICHI; others: 01
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7192867
Application Number: JP19930349682 19931227
Priority Number(s):
IPC Classification: H05B33/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the deterioration of light emitting characteristic due to the moisture to prolong the lifetime of an element by containing at least one kind of super water repellent material in a sealing layer to be provided outside of a structural product, in which the organic light emitting material is pinched between a pair of electrodes.

CONSTITUTION: A structural product 10, in which the organic light emitting material 3 is pinched between a pair of translucent electrodes, of which one electrode is made of the transparent or translucent material, for example, between a positive electrode 2 made of thin film of Au and a negative electrode 4 made of thin film of lithium, is formed on a transparent substrate 1 such as glass. A sealing layer 5, which contains the super water repellent material such as graphite fluoride at 80 deg. or more of contact degree with the water, is arranged outside of the structural product 10. Deterioration of the light emitting characteristic due to the moisture is thereby prevented to maintain the stabilized light emitting characteristic over a long time.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(11)特許出願公開番号

特開平7-192867

(43)公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 5 B 33/04

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-349682

(22)出題日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 福岡 賢一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72)発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

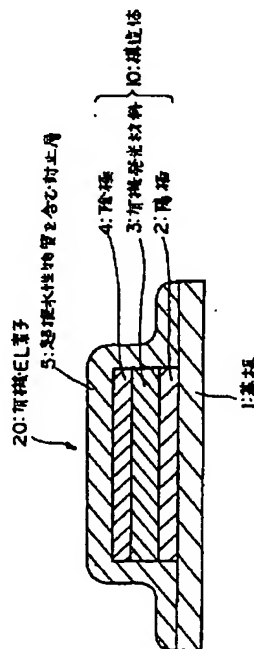
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【目的】 水分による発光特性の劣化が防止され、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供する。

【構成】 一対の電極 2、4 の間に有機発光材料 3 を挟持する構造体 10 の外側に、水に対する接触角が 80° 以上の超撥水性物質を含有する封止層 5 を配設する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に配設した封止層を有する有機EL素子において、

前記封止層が、少なくとも一種類の超撥水性物質を含有するものであることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記超撥水性物質の水に対する接触角が、80°以上であることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記超撥水性物質が、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含有するニッケルメッキ膜またはポリ塩化ビニル(PVC)にフッ化グラファイトを混合したフィルムであることを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関する。さらに詳しくは、主に、情報産業機器用の各種ディスプレイや発光素子に好適に用いられる、長期に亘って安定な発光特性が維持され、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子には無機EL素子と有機EL素子とがあり、いずれのEL素子も自己発光性であるために視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れるとともに取扱いが容易である。このため、グラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、または面光源等としての研究開発および実用化が進められている。有機EL素子は、互いに対向する2つの電極の間に有機物を挟持する構造体であり、有機物はさらに発光層、正孔注入層/発光層、発光層/電子注入層、正孔注入層/発光層/電子注入層のような積層体か、または、正孔注入材料と電子注入材料のうち少なくとも一つと発光材料とを混合した構造になっている。電極は通常陰極にはYb, Mg, Al, Inなどの仕事関数の小さな物質が用いられ、陽極にはAu, Ni, ITOなどの仕事関数が必要な物質が用いられる。また発光面側の電極は発光した光を通すように透明または半透明である。このような有機EL素子は、発光材料に注入された電子と正孔とが再結合するときに生じる発光を利用するものである。このため有機EL素子は、発光層の厚さを薄くすることにより例えば4.5Vという低電圧での駆動が可能で応答も速いといった利点や輝度が注入電流に比例するために高輝度のEL素子を得ることができるといった利点を有している。また、発光材料の蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色で発光を得ることができる。有機EL素子は、このような利点、特に低電圧での駆動が可能であるという利点を有していることから、現在、実用化

のために研究が続けられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機EL素子の発光材料や正孔注入材料、電子注入材料である有機固体は水分、酸素等に侵され易い。また、有機固体上に設けられる電極(対向電極)は、酸化により特性が劣化する。このため、従来の有機EL素子を大気中で駆動させると発光特性が急激に劣化する。したがって、実用的な有機EL素子を得るためには有機固体に水分や酸素が侵入しないように、また、対向電極が酸化されないように、素子を封止して長寿命化を図る必要がある。

【0004】このような有機EL素子の封止法としては、気相重合法でバラキシレンの薄膜を膜厚0.1~20μmで有機EL素子の上に設ける方法(特開平4-137483号公報)や、蒸着やスパッタ法でポリブタジエンなどの有機物やSiO₂などの無機物の保護膜を設ける方法(特開平4-73886号公報)が開示されているが、これらはどれも十分な封止とはいえなかった。また、GeOなどの無機物の保護膜を設けた後ガラスの板やフィルムで密封する方法(特開平4-212284号公報)が開示されているが防湿性も十分とはいえないし素子駆動時に無発光領域が生じ、満足すべきものはまだ開発されていないのが現状である。また、無機EL素子を封止する方法、すなわち、背面電極(対向電極)の外側に背面ガラス板を設け、背面電極と背面ガラス板との間にシリコンオイルを封入する方法を有機EL素子に適用した場合には、酸素や水分が対向電極と有機固体との界面に侵入し電極が剥離をおこしたり、また有機固体が正孔注入層と電子注入層のうち少なくとも一つと発光層とを積層した積層構造体の場合には積層構造体を構成する各層の界面にシリコンオイルが侵入して剥離が起こる。これは、有機EL素子を構成する有機固体の表面張力がシリコンオイルより小さいことに起因している。

【0005】一方、素子の安定化を図るため、有機EL素子を液状フッ素化炭素で保護する有機EL素子(特開平4-363890号公報)が開示されている。しかしながら、この液状フッ素化炭素も揮発性があるため長時間有機EL素子を駆動するためには十分なものとはいえなかった。本発明は、上述の問題点を鑑みなされたものであり、水分による発光特性の劣化が防止され、長期に亘って安定な発光特性が維持されるとともに、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、その少なくとも一方が透明または半透明の互いに対向する一対の電極間に有機発光材料を挟持してなる構造体、およびその構造体の外側に配設した封止層を有する有機EL素子において、前記封止層が、少なくとも一種類の超撥水性物質を含有するもので

あることを特徴とする有機EL素子が提供される。また、前記超撥水性物質の水に対する接触角が、 80° 以上であることを特徴とする有機EL素子が提供される。さらに、前記超撥水性物質が、PTFEを含有するニッケルメッキ膜またはPVCにフッ化グラファイトを混合したフィルムであることを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0007】以下、本発明の有機EL素子を具体的に説明する。まず、本発明に用いられる有機EL素子の構造体の構成から説明する。

1. 有機EL素子の構造体

本発明に用いられる素子の構造体の構成は、特に限定されるものではなく任意の構成を採ることができる。たとえば、陽極/発光層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入層/陰極、又は陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極を挙げることができる。また各層が複数の層の積層体でもよいし、複数の材料の混合層でもよい。これらの有機物各層はたとえば特願平5-028659号に提案された有機物を入れた容器を電子線により加熱して、その有機物をその容器から蒸発させ、かつ、その蒸発させた有機物を一方の電極上に堆積させて有機物層を形成する方法を用いて形成することができる。各層の厚さは特に限定されるものではない。陰陽の電極を除いた各層の厚さは通常 $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。また材料は通常有機EL素子に使われるものなら特に限定されない。以下、具体的に、陽極/正孔注入層/輸送層/発光層/電子注入層/輸送層/陰極からなる有機EL素子の構造体の各構成について説明する。

【0008】①基板

本発明に用いられる有機EL素子の構造体は、基板上にて形成することが好ましい。本発明に用いられる基板は、透明性を有するものが好ましく、具体的にはガラス、透明プラスチック、石英などを挙げることができる。

【0009】②電極

本発明に用いられる電極は、その少なくとも一方が透明または半透明の互に対向する一対の電極（陽極及び陰極）からなる。透明または半透明とするのは透光性を得るためである。

②-1陽極

本発明に用いられる有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（ 4 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを好適に用いることができる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、 SnO_2 、 ZnO などの誘電性を有した透明材料または半透明材料を挙げることができる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくす

ることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下とすることが好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ぶことができる。

【0010】②-2陰極

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（ 4 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを用いることができる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、 $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、インジウム、希土類金属などを挙げることができる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作成することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下とすることが好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ぶことができる。なお、このEL素子においては、該陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明とすることが、電極自体が発光を透過して、発光の取り出し効率を向上させるため好ましい。

【0011】③発光層

発光層の材料として使用可能な有機化合物としては、特に限定はないが、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物等を挙げることができる。

【0012】具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。その代表例としては、2,5-ビス（5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル）-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス（5,7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、2,5-ビス（5,7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル）スチルベン、2,5-ビス（5,7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、2,5-ビス（5- α 、 α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、2,5-ビス〔5,7-ジ-（2-メチル-2-ブチル）-2-ベンゾオキサゾリル〕-3,4-ジオフェニルチオフエン、2,5-ビス（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）チオフエン、4,4'-ビス（2-ベンゾオキサゾリル）ビフェニル、5-メチル-2-〔2-〔4-（5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾオキサゾール、2-〔2-（4-クロロフェニル）ビニル〕ナフト〔1,2-d〕オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2-2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-〔2-〔4-（2-ベンゾイミダゾリル）フェニル〕ビニル〕ベンゾイミダゾ

ール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤を挙げることができる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に列挙されている。

【0013】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキソド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビトリジオン等を挙げることができる。

【0014】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0015】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ビレニル)ビニル]ピラジン等を挙げることができる。その他のものとして、例えば欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0016】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば1,2-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-

テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジェン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際公開公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0017】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、1,4-フェニレンジメチリデン、4,4'-フェニレンジメチリデン、2,5-キシレンジメチリデン、2,6-ナフチレンジメチリデン、1,4-ビフェニレンジメチリデン、1,4-p-テレフェニレンジメチリデン、9,10-アントラセンジイルジメチリデン、4,4'-ビス(2,2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0018】このようにして形成される発光層の厚さについては特に限定はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。有機EL素子における発光層は、電界印加時に、陽極または正孔注入層から正孔を注入することができ、かつ陰極または電子注入層から電子を注入することができる注入機能、注入された電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる発光機能等を有している。なお、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさの間には違いがあっても構わない。また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方を移動させることが好ましい。

【0019】④正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料としては、従来より光伝導材料の正孔注入材料として慣用されているものや有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。正孔注入層の材料は、正孔の注入、電子の障壁性のいづれかを有するものであり、有機物あるいは無機物の

どちらでもよい。

【0020】具体例としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60

-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0021】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ボルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0022】上記ボルフィリン化合物の代表例としては、ボルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ボルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H,23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキsid、アルミニウムフタロシアニクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキsid、Mgフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等を挙げることができる。

【0023】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、2,2-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）プロパン、1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノフェニル、1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ビス（ジフェニルアミ

ノ) クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール等を挙げることができる。また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入層の材料として使用することができる。

【0024】正孔注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0025】⑤電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0026】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同63-104061号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体、Polymer Preprints, Japan Vol.37, No.3(1988)p.681等に記載されているジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、Japanese Journal of Applied Physics, 27, L 269(1988)、特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報等に開示されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報等に開示されているアントラキノジメタン誘導体およびアントロン誘導体、Appl. Phys. Lett., 55, 15, 1489や前述の第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報に開示されている一連の電子伝達性化合物等が挙げられる。なお、特開昭59-194393号公報では前記電子伝達性化合物を発光層の材料として開示しているが、本発明者の検討によれば、電子注入層の材料としても用いることができることが明らかとなった。

【0027】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、具体的にはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, またはPbに置き代わった金属錯体等も電子注入層の材料として用いることができる。その他に、メタルフリーあるいはメタルフ

タロシアニンまたはそれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているものも望ましい。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入層の材料として用いることができる。

【0028】電子注入層としての厚さは特に制限されないが、通常は5nm~5μmである。この電子注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0029】2. 封止層

前記構造体の外側に配設される封止層は、素子内部に酸素や水分の侵入を防止するために設けられる。本発明に用いられる封止層は、超撥水性物質を含有する。

①超撥水性物質

本発明に用いられる超撥水性物質とは、水に対する接触角が大きい物質をいい、80°以上の接触角を有するものが好ましく、120°以上がさらに好ましい。すなわち、PTFE等のフッ素系樹脂(水に対する接触角80°~116°)よりも接触角が大きい物質が好ましい。

具体的には、フッ化グラファイト等のグラファイトインターカーレーション、カルナウバロウ等の有機物、PTFEの粉末を含有するニッケルメッキ膜等を挙げることができる。

②構成

本発明における封止層の構成は、基体に超撥水性物質を混合したものでもよく、基体表面に超撥水性物質からなる層(膜、メッキ、フィルム等)を積層したものであってもよい。また、基体として、超撥水性物質そのものを用いてもよい。すなわち、

i) 基体の中に超撥水性物質を混合する場合

超撥水性物質の混合率は特に限定されるものではないが、70重量%以上が好ましい。この場合の基体としては、特に制限はなくたとえば、アクリル系、フッ素系、ポリカーボネート系、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂を用いることができる。

ii) 基体の表面に超撥水性物質を積層する場合

この場合の超撥水性物質の膜厚としては、特に制限はないが0.01μm~10mmが好ましい。0.01~1mmが、さらに好ましい。この場合の基体としては、特に制限はなく、たとえば、Al, Fe, Sn, Ni, Zn等の金属及びそれらを含む合金、ガラス、セラミックス等の無機物、アクリル系、フッ素系、ポリカーボネート系、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂を用いることができる。なお、本発明においては、超撥水性物質により水の侵入を防止するため基体には防水、撥水の性質を特別には必要としない。さらに、構造体と封止層との間にさらに、テフロン等の樹脂の蒸着膜、フッ素化炭化水素、たとえば商品名：フロリナート等の不活性液体、Ar, N

i等の不活性気体等からなる保護層を設けてもよい。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例1

25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した後、純水で30分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄した。そしてこの透明支持基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術社製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（3-メチルフェニル）[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（TPD）を200mg入れ、また異なるモリブデン製抵抗加熱ポートにトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq₃）を200mg入れ真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、TPD入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.3nm/sで基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく正孔注入層の上に、もう一つのポートよりAlq₃を蒸着層として60nm積層蒸着した。蒸着条件は、ポート温度が275℃で蒸着速度が0.1~0.2nm、基板温度は室温であった。次に、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム1gを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウム500mgを入れた。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してインジウムを0.03~0.08nm/sの蒸着速度で蒸発させ、同時に抵抗加熱法によりもう一方のモリブデン製ポートからマグネシウムを1.7~2.8nm/sの蒸着速度で蒸着した。マグネシウム、インジウムのポート温度は、それぞれ500℃、800℃程度であった。以上の条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を蒸着層の上に150nm積層蒸着し、対向電極とした。このようにしてITO/TPD/Alq₃/Mg:Inの素子の構成で膜厚はそれぞれ100, 60, 60, 150nmの構成体を作製した。この構成体の初期性能は電圧6.5V、電流密度3mA/cm²、輝度100cd/m²で電力変換効率1.6lm/Wであった。

【0031】次いで、アルミニウム（Al）からなる箱*

〔表〕

輝度半減寿命（時間） 破壊寿命（時間）

実施例1	2500	20000以上
実施例2	2500	20000以上
比較例1	30	300

*にニッケル（Ni）メッキを施した。すなわち、NiSO₄・6H₂O 28g/リットル、NiCl₂・6H₂O 45g/リットル、H₃BO₃ 40g/リットル、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩10g/リットルおよびPTFE微粒子（粒径4μm程度のもの）1g/リットルの成分からなる45℃の水溶液をホモジナイザーで13000回/分で攪拌してメッキ浴を調製した。なお、試薬は、いずれも広島和光純薬社製のものをを用いた。このメッキ浴中において、Ni金属片を陽極に、Al箱を陰極に接続してNiメッキを施した。Alの表面にはNi:PTFE=9:1程度の膜を作製した。このNiとPTFEの膜は、超撥水性を示し、水との接触角はほぼ180°であった。次いで、図2に示すように、このメッキされたAlの箱をアルゴン（Ar）ガス中で、得られた構造体を被覆するようにして密封し、端をエポキシ接着剤で固め、封止した。

【0032】実施例2

フッ化グラファイトは超撥水性を示し、水との接触角が143°である。このフッ化グラファイトの1μm程度の粉末を、溶融させたPVCに混合し、混練機で均一に分散させた。この場合のフッ化グラファイトの混合率は80重量%であった。このフッ化グラファイトを含有するPVCを厚さ0.1mmのフィルム状にし、図3で示すように、得られた構造体に密着積層した。

【0033】比較例1

封止層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0034】比較例2

比較例1で得られた素子をデシケーターに入れ、デシケーター内を窒素で置換した。

【0035】比較例3

封止層として住友スリーエム社製、商品名フロリナートFC-43を用いた。これをプラスチック製の容器に入れ、得られた構造体を浸漬した。さらに、この容器にプラスチック製の蓋をかぶせ、接着剤を用いて容器とのすり合わせ部分をシールした。素子のリード線は蓋に穴をあけて取り出し、穴は接着剤でふさいで有機EL素子を作製した。実施例と比較例の有機EL素子を、初期輝度100cd/m²で定電流（3mA/cm²）連続駆動した。輝度は輝度計（ミノルタCS-100）で測定した。その結果を下記の表に示す。

【0036】

13		
比較例2	120	2000
比較例3	1000	10000以上

14

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、水分による劣化が防止され、大気中において長期間駆動しても安定な発光性能を維持することができる長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の具体例を模式的に示す断面図である。

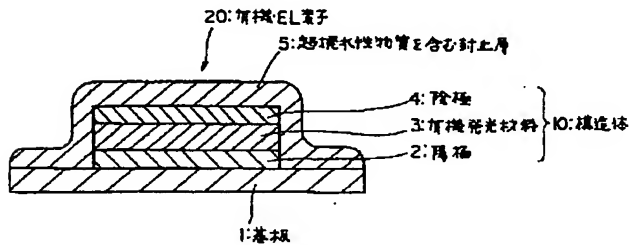
【図2】本発明の有機EL素子の一実施例を模式的に示す断面図である。

*【図3】本発明の有機EL素子の他の実施例を模式的に示す断面図である。

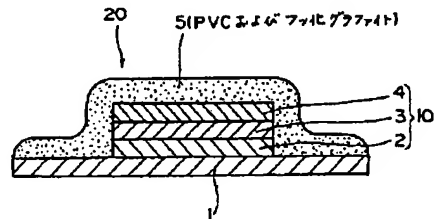
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機発光材料
- 4 陰極
- 5 超撥水性物質を含有する封止層
- 10 構造体
- 20 有機EL素子

【図1】



【図3】



【図2】

